

| | | |
|---|----|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09K 7/02 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/14918 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Juli 1994 (07.07.94) |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03606</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. December 1993 (20.12.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 44 267.2 28. December 1992 (28.12.92) DE P 43 02 462.9 29. Januar 1993 (29.01.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Sperberstrasse 5, D-40789 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstrasse 26, D-40822 Mettmann (DE). VON TAPAVICZA, Stephan [DE/DE]; Thomas-Mann-Strasse 12, D-40699 Erkrath (DE). BREUER, Wolfgang [DE/DE]; Clara-Schumann-Strasse 13, D-41352 Korschenbroich (DE).</p> | | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> |
| <p>(54) Title: RHEOLOGICALLY CONTROLLED, PUMPABLE, FLUID AQUEOUS PREPARATIONS FOR USE FOR INSTANCE AS WATER-BASED DRILLING FLUIDS</p> <p>(54) Bezeichnung: RHEOLOGISCH GESTEUERTE FLIESS- UND PUMPFÄHIGE WÄSSRIGE ZUBEREITUNGEN BEISPIELSWEISE FÜR DIE VERWENDUNG ALS WASSERBASIERTE BOHRSCHLÄMME</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns the use of lower alkoxylates, which are boundary-layer-soluble in water at room temperature, of water-insoluble alcohols of natural and/or synthetic origin to control the rheological properties, even at high temperatures, of pumpable, fluid aqueous preparations of fine particulate mineral substances of natural and/or synthetic origin, the aqueous preparations being suitable for use in particular as working fluids in the disintegration zone in soil and/or geological formations, e.g. as water-based drilling fluids.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung beschreibt die Verwendung von niederen bei Raumtemperatur in Wasser grenzlöslichen Alkoxylaten wasserunlöslicher Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs zur Steuerung der rheologischen Eigenschaften auch im Bereich hoher Temperaturen von fließ- und pumpfähigen wässrigen Zubereitungen feinteiliger Mineralstoffe natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, wobei diese wässrigen Zubereitungen insbesondere als Arbeitsmittel im Bereich des Aufschlusses von Erdreich und/oder geologischer Formationen, beispielsweise als wasserbasierte Bohrschlämme, eingesetzt werden können.</p> | | |

Rheologisch gesteuerte fließ- und pumpfähige wäßrige Zubereitungen
beispielsweise für die Verwendung als wasserbasierte Bohrschlämme

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Rheologiesteuerung wäßriger Flüssigphasen unter Mitverwendung von Viskositätsbildnern auf Basis feinteiliger quellfähiger oder auch nicht-quellfähiger Mineralstoffe natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, wobei durch die Auswahl neuartiger Regler eine zuverlässige Rheologiesteuerung von Umgebungstemperatur bis in den Bereich hoher Temperaturen - beispielsweise bis zu 300°C oder auch darüber - möglich wird. Der erfindungsgemäßen Lehre liegt dabei offenbar eine Interaktion zwischen den feinteiligen Mineralstoffen einerseits und den im nachfolgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Reglern zugrunde. Es ist dabei eine wirkungsvolle Feinsteuerung rheologischer, insbesondere thixotroper Eigenschaften solcher wäßrigen Zubereitungen im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre über einen breiten Temperaturbereich möglich, so daß sich unter Einsatz der im nachfolgenden beschriebenen Hilfsmittel in vielgestaltiger Weise verbesserte fließ- und pumpfähige wäßrige thixotrope Arbeitsmittel darstellen lassen.

Die Eindickung von wasserbasierten Systemen unter Einsatz feinteiliger quellbarer oder auch nicht-quellender Tone und/oder anderer Schichtsilikatverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs wird in der Praxis in großem Umfange ausgenutzt. Die unterschiedlichsten Arbeitsbereiche nutzen die hier bestehende Möglichkeit der insbesondere thixotropen Eindickung wäßriger oder wasserbasierter Flüssigphasen. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien benannt die Gebiete der Bearbeitung fester Werkstoffe, insbesondere der Metalle, das Einsatzgebiet der Feuerlöschmittel, die Verwendung thixotrop eingedickter Flüssigphasen in wasserbasierten Farben

beziehungsweise Anstrichmitteln, hydraulische Flüssigkeiten und dergleichen.

In großem Umfange werden mehr oder weniger stark thixotrop eingedickte wasserbasierte Hilfsflüssigkeiten im Rahmen der Technologie geologischer Bohrungen im Erdreich, aber auch in anderem Zusammenhang, z.B. als Erdreichstütze bei Ausschachtungen, insbesondere im Schlitzwandbau, Schacht-, Brunnen- und Senkkasten-Absenkungen, bei Rohrdurchpressungen und dergleichen, verwendet. Eine Literaturstelle zur bautechnischen Anwendung thixotroper Flüssigsysteme ist beispielsweise F. Weiss "Die Standfestigkeit flüssigkeitsgestützter Erdwände" in Bauingenieur-Praxis, Heft 70 (1967), Verlag W. Ernst & Sohn, Berlin-München. Wasserbasierte Bohrspülssysteme, die durch den Zusatz von mineralischen Viskositätsbildnern - üblicherweise unter gleichzeitiger Mitverwendung von geeigneten Polymerverbindungen - hinreichend eingedickt sind, ohne dabei ihre Fließ- und Pumpfähigkeit unter Scherbeanspruchung zu verlieren und - der jeweiligen Situation angepaßt - zusätzliche gelöste, emulgierte und/oder suspendierte Hilfsstoffe enthalten, werden in breitem Umfang eingesetzt. Aber auch zahlreiche andere flüssige Hilfsmittel des hier betroffenen Arbeitsgebietes - bekannt beispielsweise unter den Fachbegriffen Stimulierung, Fracturierung, Spotting, Milling oder einfach zur Reinigung - sind wasserbasierte und unter Mitverwendung anorganischer und/oder organischer Viskositätsbildner eingedickte Flüssigphasen. Verwiesen sei beispielsweise auf die druckschriftlichen Veröffentlichungen MANUAL OF DRILLING FLUIDS TECHNOLOGY, 1985, NL Baroid/NL Industries, Inc. sowie A.T. Bourgoyne Jr. et al "Applied Drilling Engineering" Society of Petroleum Engineers Richardson, Tx, 1986. Verwiesen wird weiterhin auf das Fachbuch George R. Gray/O.C.H. Darley, "Composition in Property of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur.

Die Erfindungsbeschreibung wird im nachfolgenden weitgehend anhand solcher Hilfsflüssigkeiten des Arbeitsgebietes der geologischen Bohrtechnologie geschildert, ist in ihrer Anwendbarkeit aber nicht darauf beschränkt. Auch der Begriff der Erdbereichsbohrungen ist dabei weit zu verstehen und umfaßt sowohl den Bereich des Aufschlusses geologischer Vorkommen, wie Erdöl und/oder Erdgas, als auch beliebige technische Hilfsbohrungen, beispielsweise Untertunnelungen, das sogenannte River Crossing, die Erschließung von Deponie-Bereichen, das Wasser-Bohren und dergleichen.

Die zur Rheologiekontrolle im Rahmen von wäßrigen Bohrspülungen eingesetzten mineralischen Viskositätsbildner sind üblicherweise quellfähige Tone natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, es können aber auch feinteilige, nicht quellende Mineralstoffe zur thixotropen Eindickung verwendet werden. Als Beispiele seien entsprechende Smectite wie Montmorillonit, Bentonit, Beidelit, Hectorit, Saponit und Stevensit benannt. Attapulgit ist ein weiteres wichtiges Hilfsmittel der hier betroffenen Art. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auch auf die US-A-4,664,843, dort insbesondere Spalten 5 und 6. Eine Reihe weiterer Vorschläge beschäftigt sich mit der synthetischen Herstellung und der Verwendung feinteiliger tonähnlicher Mineralien, insbesondere entsprechender Verbindungen des Hectorit- und/oder Saponit-Typs. Verwiesen sei auf die DE-A-16 67 502 und insbesondere die EP-B 0 260 538. Die Offenbarung insbesondere der zuletzt genannten Druckschrift, die eine Entwicklung der Anmelderin beschreibt, wird hiermit gleichzeitig auch zum Offenbarungsinhalt der vorliegenden Erfindung gemacht.

Durch Auswahl geeigneter natürlicher oder synthetischer, üblicherweise quellfähiger Mineralien gelingt in der Regel unter Mitverwendung wasserlöslicher und/oder quellbarer Polymerverbindungen, gegebenenfalls Verdünnern und dergleichen, eine sehr weitgehende Steuerung der jeweils geforderten rheologischen Eigenschaften, die sich

zahlenmäßig bekanntlich insbesondere in der Plastischen Viskosität (PV), der Fließgrenze beziehungsweise Yield Point (YP) und der Gelstärke - bestimmt jeweils vor und nach Alterung unter Standardbedingungen - erfassen lassen. Einzelheiten hierzu finden sich beispielsweise in der zuvor benannten Druckschrift "MANUAL OF DRILLING FLUIDS TECHNOLOGY" der NL Baroid.

Eine wichtige Weiterentwicklung bei der Steuerung der rheologischen Eigenschaften solcher mineralisch verdickter wäßriger Zubereitungen ist Gegenstand der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 24 537.0 der Anmelderin. Beschrieben wird hier die Mitverwendung von Mischhydroxidverbindungen 2-wertiger und 3-wertiger Metalle mit 3-dimensionaler Raumnetzstruktur vom Granattyp zur Regulierung der thixotropen Eindickung wäßriger Zubereitungen mittels quellfähiger Tone und/oder anderer quellfähiger Schichtsilikatverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs. Gemeinsam werden hier die an sich bekannten wasserquellenden Schichtsilikate, wie Tone von der Art des Natriumbentonits oder auch synthetische mineralische Verbindungen des in der EP-B 0 260 538 beschriebenen Typs, mit den angegebenen ausgewählten Mischhydroxidverbindungen mit Granatstruktur zum Einsatz gebracht. Die Lehre dieser älteren Anmeldung, deren Offenbarung hiermit ebenfalls ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht wird, baut auf der überraschenden Erkenntnis auf, daß diese feinteiligen mineralischen Hilfsstoffe vom Strukturtyp der Granate mit raumerfüllender 3-dimensionaler Raumnetzstruktur wirkungsvolle Hilfsmittel im Sinne der Rheologiesteuerung sind und dabei im Eigenschaftsbild der eingedickten wäßrigen Flüssigphasen zu einer bisher nicht bekannten Kombination erwünschter Stoffeigenschaften führen können.

Ein anderer Ansatz zur Rheologiesteuerung der mit beispielsweise Natriumbentonit als Viskositätsbildner versetzten wäßrigen Flüssigphasen findet sich in der EP-A 0 207 810 beziehungsweise in der

US-A-4,664,843. Hier sollen die an sich bekannten Schichtsilikate, wie Tone von der Art des Natriumbentonits oder Attapulgits, mit ausgewählten synthetischen mineralischen Mischoxiden zum Einsatz kommen, die sich durch eine kristalline Einschicht-Struktur der Mischmetallhydroxide pro Grundeinheit (Unit Cell) auszeichnen. In einem flüssigen Träger sollen diese Schichtkristalle "mono-dispergiert" vorliegen, so daß die individuellen Kristalle jeweils voneinander getrennte Schichten der Mischmetallhydroxidverbindungen ausbilden. Einzelheiten zu der Beschaffenheit und Wirkungsweise dieser als "Mixed Metal Layered Hydroxide Compounds (MMLHC)" bezeichneten mineralischen Hilfsmittel synthetischen Ursprungs finden sich in den zuvor zitierten Patentschriften sowie in der Veröffentlichung J.L. Burba III et al "Laboratory and Field Evaluation of Novel Inorganic Drilling Fluid Additive" IADC/SPE 17198, Seiten 179 bis 186.

In der praktischen Anwendung der wasserbasierten Bohrspülungen spielt allerdings bis zum heutigen Tage die Mitverwendung ausgewählter wasserlöslicher oder wenigstens wasserquellbarer Polymerverbindungen eine überragende Rolle. Die hier zur Problemdarstellung herangezogenen Bohrspülungen sind bekanntlich Flüssigphasen, die eine beträchtliche Reihe von schwierigen Aufgaben zugleich erfüllen müssen. Die Bohrspülung kühlt und schmiert den Bohrer, gleichzeitig muß sie in der Lage sein, die erbohrten Cuttings nach oben zu transportieren. Je tiefer die Bohrung angesetzt wird, um so stärker wird die Temperaturbelastung der durch das Bohrloch gepumpten Bohrspülung. Einzelheiten zu den vielgestaltigen Anforderungen finden sich beispielsweise in der zuvor genannten US-A-4,664,843. Zu berücksichtigen ist zusätzlich die Tatsache, daß Natriumbentonit - der im breitesten Umfange in wasserbasierten Bohrspülungen eingesetzte Viskositätsbildner - sensitiv nicht nur gegenüber der Einwirkung von Hitze, sondern auch gegenüber der Einwirkung von mehrwertigen Kationen, insbesondere Calciumionen, ist. Für das praktische Arbeiten

leitet sich bis zum heutigen Tage als Ergebnis daraus ab, daß sogenannte Verdünner und rheologiesteuernde Polymerverbindungen angepaßter Thermostabilität in großem Umfange in Arbeitsmitteln der hier besprochenen Art zum Einsatz kommen.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, rheologiesteuernde Zusatzkomponenten organischen Ursprungs aufzuzeigen, die den anteilsweisen oder vollständigen Ersatz von Hilfsmitteln der genannten Art, insbesondere auf Basis verdickender organischer Polymerverbindungen, ermöglichen. Die Rheologiesteuerung soll dabei bis in den Hochtemperaturbereich möglich und wirkungsvoll durchführbar sein. Durch die Mitverwendung gezielt ausgewählter organischer Hilfskomponenten soll aber auch zusätzlich die Möglichkeit erhalten bleiben, rheologieunabhängige sonstige wichtige Eigenschaften eines solchen Bohrschlammes - beispielsweise seine Schmierwirkung, seine pH-Steuerung und insbesondere die Inertisierung gegen mehrwertige Kationen - günstig zu beeinflussen.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der Erkenntnis aus, daß ausgewählte, insbesondere bei Raumtemperatur in Wasser grenzlösliche niedere Alkoxylate wasserunlöslicher Alkohole offenbar in eine Interaktion mit den in der wäßrigen Phase feinstverteilten mineralischen Partikeln treten. Durch diese Interaktion wird die steuerbare Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften des Systems möglich. Insbesondere gelingt die gezielte und einstellbare Verdickung über den gesamten Bereich der in der Praxis auftretenden Arbeitstemperaturen, ohne den Viskositätsabbau unter Scherbeanspruchung unzumutbar zu behindern. Diese Interaktion zwischen feinstverteilten und in der wäßrigen Phase suspendierten Mineralstoffen einerseits und den erfindungsgemäß ausgewählten Reglern andererseits führt darüber hinaus zu einer Inertisierung auch solcher mineralischer Viskositätsbildner gegenüber mehrwertigen Metallionen, beispielsweise gegenüber Calciumionen, die in Abwesenheit der

erfindungsgemäßen Regler gegenüber solchen Komponenten sensitiv sind. Der wäßrig aufgequollene Natriumbentonit ist hierfür bekanntlich ein typisches Beispiel.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von bei Raumtemperatur in Wasser grenzlöslichen, niederen Alkoxylaten wasserunlöslicher Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs - im folgenden auch als "Regler" bezeichnet - zur wirksamen Eindickung und Steuerung der rheologischen Eigenschaften fließ- und pumpfähiger wäßriger Zubereitungen feinteiliger Mineralstoffe auch im Bereich hoher Temperaturen, die insbesondere als Arbeitsmittel im Bereich des Aufschlusses geologischer Formationen und/oder für die Bearbeitung von Erdreich, z. B. für flüssigkeitsgestützte Ausschachtungen, eingesetzt werden können.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform fließ- und pumpfähige, durch Zusatz feinteiliger Mineralstoffe natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs rheologisch gesteuerte wäßrige Zubereitungen, die durch Zugabe organischer Additive (Regler) zusätzlich eingedickt sind und insbesondere auf den zuvor genannten Gebieten als wasserbasierte Hilfsflüssigkeiten verwendet werden können. Die erfindungsgemäße Lehre ist hier dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Stabilisierung ihrer rheologischen Eigenschaften auch im Bereich erhöhter Temperaturen niedere Alkoxylate wasserunlöslicher Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs der im nachfolgenden geschilderten Art enthalten.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden - für beide der vorstehend genannten Ausführungsformen - unter dem Begriff "niedere Alkoxylate wasserunlöslicher Alkohole" im weitesten Sinne

entsprechende niedere Ethoxylate und/oder niedere Propoxylate und/oder niedere Butoxylate verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind hierbei entsprechende niedere Ethoxylate und/oder niedere Propoxylate, insbesondere niedere Ethoxylate.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung schließlich den anteilweisen oder vollständigen Ersatz heute üblicher wasserlöslicher oder wenigstens wasserquellbarer Polymerverbindungen in wasserbasierten fließfähigen Zubereitungen, die unter Mitverwendung quellfähiger oder auch nicht-quellfähiger mineralischer feinstteiliger Feststoffe eingedickt sind und beispielsweise als wasserbasierte Bohrschlämme aber auch für vergleichbare andere Einsatzzwecke verwendet werden können.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Wasserunlösliche Alkohole höherer Kohlenstoffzahl und natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sind bekannte Basisgrundstoffe für die Herstellung verschiedenartiger Klassen von Tensidverbindungen, insbesondere anionischer und nichtionischer Tenside. Nichtionische Tenside werden aus diesen wasserunlöslichen Fettalkoholen insbesondere durch Alkoxylierung mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten, wobei durch eine Einführung einer hinreichenden Menge der insbesondere stark hydrophilen EO-Reste das jeweils geforderte Gleichgewicht zwischen hydrophoben und hydrophilen Anteilen der Molekülstruktur sichergestellt wird. Die klassischen Tenside dieser Art sind dabei O/W-Tensidverbindungen mit hinreichend stark ausgeprägten hydrophilen Molekülanteilen, die eine weitgehende Löslichkeit der Tensidkomponenten in wäßriger Phase bei Raumtemperatur ermöglichen. Eine Temperaturerhöhung der wäßrigen Tensidlösung führt in Abhängigkeit vom Trübungspunkt des jeweiligen nichtionischen Tensids zur sichtbaren Eintrübung der wäßrigen Lösung. Diese Trübung wird durch eine Entmischung in zwei flüssige Phasen verursacht, von

denen die eine tensidärmer die andere tensidreicher ist als die Ausgangslösung. Die Trübungstemperatur ist dabei abhängig von der jeweiligen Größe der im Molekül miteinander verbundenen hydrophoben und hydrophilen Gruppen. Die Temperatur, bei welcher für eine gegebene Konzentration die Entmischung und damit die Trübung beginnt, wird "Trübungspunkt" genannt. Üblicherweise wird der Trübungspunkt der 1%igen wäßrigen Lösung angegeben. Diese Trübungstemperatur ist bei vorgegebener Größe des hydrophoben Molekülbestandteils ein Maß für den Alkoxylierungsgrad und damit eine wichtige anwendungstechnische Kenngröße. Zu näheren Einzelheiten wird auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen, s. hierzu beispielsweise die in Buchform erschienene Veröffentlichung der Anmelderin "Fettalkohole, Rohstoffe, Verfahren und Verwendung", dort insbesondere die Unterkapitel H. Lange, M. J. Schwuger "Physikalisch-chemische Eigenschaften von Fettalkoholen und Folgeprodukten", Unterkapitel 3.5 "Entmischung; Trübungspunkt; Verteilungskoeffizient" sowie J. Glasl "Anwendung der Fettalkohole und Folgeprodukte", hier insbesondere Unterkapitel 3.1 "Fettalkohol-Polyglykolether".

Die erfindungsgemäß als Regler einzusetzenden niederen Alkoxylate wasserunlöslicher Alkohole zeichnen sich durch einen so niedrigen Grad der Alkoxylierung und damit der Einführung hydrophiler Molekülbestandteile in das Gesamtmolekül aus, daß sie bei Raumtemperatur in den Bereich der sogenannten grenzlöslichen Verbindungen fallen, d.h. schon hier keine klare Wasserlöslichkeit besitzen. Fettalkohol-Alkoxylate dieser Art, die beispielsweise an einem Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 18 C-Atomen im statistischen Mittel mit 2 bis 4 EO-Resten substituiert sind, sind bekannte Handelsprodukte für verschiedenartigste Einsatzzwecke. Sie werden von der Anmelderin beispielsweise unter den geschützten Handelsnamen "DEHYDOL LS 2", "DEHYDOL LS 3" oder "DEHYDOL LS 4" für die verschiedenartigsten gewerblichen Zwecke, zum Beispiel für die Lederindustrie, die Tex-

tilindustrie, aber auch im Zusammenhang mit Kaltreinigern, Autoreinigern und dergleichen, vertrieben.

Eine jüngere Veröffentlichung der Anmelderin beschäftigt sich mit dem Einsatz unter anderem auch der hier angesprochenen Klasse grenzlöslicher Fettalkohol-Ethoxylatverbindungen als neue N-freie Verdickungsmittel für Tensidformulierungen. Verwiesen wird auf die gleichnamige Veröffentlichung in "Seifen-Öle-Fette-Wachse" Nr. 2/1990, Seiten 60 bis 68, insbesondere Unterkapitel 3.2 "Fettalkohol-Ethoxylate" und 3.3 "Fettalkohol-Ethoxylate mit eingengter EO-Homologenverteilung" (Verfasser A. Behler et al). Beschrieben wird in dieser Veröffentlichung, die Viskosität von kosmetischen Formulierungen (Shampoos, Bade- und Duschpräparate) durch Mitverwendung niedrig-ethoxylierter Fettalkohole zu beeinflussen. Die kosmetischen Präparate enthalten dabei als primären Tensidbestandteil Aniontenside von der Art der Alkylethersulfate, und es wird geschildert, daß durch die Mitverwendung ausgewählter nichtionischer Fettalkohol-Ethoxylate mit beschränktem Ethoxylierungsgrad eine Verdickung der wäßrig-tensidischen Zubereitung möglich ist. Ziel solcher Abmischungen ist die Beeinflussung der Tensid-Micellstruktur. Insbesondere sollen isometrische Kugelmicellen zu anisometrischen Stab- oder Scheibchenmicellen umgewandelt werden. Makroskopisch äußert sich das in einer Zunahme der Viskosität der Tensidlösung. Ersichtlich hat dieser Mechanismus keine Beziehung zu der erfindungsgemäßen Lehre zugrundeliegenden Interaktion zwischen suspendierten und bevorzugt wäßrig aufgequollenen Mineralteilchen und den erfindungsgemäß ausgewählten Reglern auf Basis bei Raumtemperatur in Wasser grenzlöslicher niederer Alkoxylate wasserunlöslicher Alkohole.

Eine Veröffentlichung aus dem Ende der 40iger Jahre beschäftigt sich mit der Verwendung von typischen O/W-Detergentien als Hilfsstoffe zur Suspendierung von Tönen in hohen Konzentrationen in

wäßrig-basierten Bohrschlämmen. Verwiesen wird auf T.M. Doscher "CHARACTERISTICS OF DETERGENT-SUSPENDED CLAYS" in Journ. of Phys. and Colloid Chem. 53 (1949), 1362. Durchweg werden hier hochkonzentrierte Suspensionen von Ton in einer wäßrigen Phase geschildert, die sich durch die folgenden Versuchsparameter auszeichnen: Die quellfähigen Anteile des natürlichen Tones sind durch Umsatz mit großen Mengen an Calciumchlorid ausgeflockt, so daß Suspensionen nicht-quellender Feststoffe hergestellt werden sollen. Der Ton-Feststoffgehalt dieser Suspensionen liegt bei sehr hohen Werten, insbesondere im Bereich von etwa 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den wasserhaltigen Ansatz. Bohrspülsysteme dieser Art sind mit den im Rahmen der Erfindung geschilderten vergleichsweise feststoffarmen wasserbasierten Bohrschlämmen nicht zu vergleichen. Die heutigen Systeme dieser Art setzen die struktur- und rheologiebedingenden, insbesondere quellfähigen Tone in weitaus geringeren Mengen ein, die üblicherweise deutlich unterhalb 10 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise bei maximal etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtsystem, liegen. Die Steuerung der rheologischen Eigenschaften solcher feststoffarmen Flüssigphasen und die Beseitigung hier eventuell auftretender Störungen ist begreiflicherweise in nichts zu vergleichen mit den technischen Problemen von wasserbasierten Systemen, die nicht-quellende Tonverbindungen in sehr viel höheren Konzentrationen enthalten. Für die Ausbildung der gewünschten Rheologie ist im tonarmen System die Quellfähigkeit des Tones zwingende Voraussetzung. Die zu bewältigenden Schwierigkeiten liegen hier einerseits in der Einstellung einer hinreichenden Temperaturstabilität des Systems, so daß auch bei Temperaturen oberhalb etwa 100°C - beispielsweise bis etwa 250°C - benötigte rheologische Werte einstellbar und aufrecht zu erhalten sind. Zum anderen bedarf es des Schutzes quellfähiger Tone gegen die Einwirkung mehrwertiger Kationen, insbesondere Calcium.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Mitverwendung geringer Mengen der erfindungsgemäß als "Regler" bezeichneten, bei Raumtemperatur in Wasser grenzlöslichen niederen Alkoxyaten wasserunlöslicher Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs die hier angesprochenen Probleme in optimaler Weise lösen können. Darüber hinausgehend wird eine weitergehende Steuerung und Optimierung der erfindungsgemäß eingedickten wäßrigen fließ- und pumpfähigen Zubereitungen, insbesondere quellfähiger feinteiliger Mineralstoffe von der Art des Natriumbentonits und/oder synthetischer quellfähiger Schichtsilikate möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden erfindungsgemäß grenzlösliche Regler der angegebenen Art eingesetzt, die bei Temperaturen bis etwa 100°C in Flüssigphase vorliegen und insbesondere Stock- und Fließpunkte unterhalb etwa 80°C aufweisen. Besonders wichtige Hilfsmittel der erfindungsgemäß definierten Art besitzen Stock- und Fließpunkte unterhalb 50°C, vorzugsweise unterhalb 25°C und insbesondere unterhalb 10°C. Die wichtigsten Hilfsstoffe der erfindungsgemäß betroffenen Art zeichnen sich durch Stock- und Fließpunkte unterhalb 0°C aus. Sie liegen damit in den üblicherweise in der Praxis vorliegenden Temperaturbereichen als Flüssigkeiten vor, deren Verarbeitung vor Ort beziehungsweise deren Zudosierung beispielsweise zur wasserbasierten Bohrspülflüssigkeit im Betrieb auch unter off-shore-Bedingungen mühelos vorgenommen werden kann.

Die erfindungsgemäß eingesetzten, insbesondere bei Raumtemperatur flüssigen Regler, lassen sich weiterhin durch ihre bevorzugten Trübungspunkte - bestimmt als 1 Gew.-%ige Abmischung in Wasser - definieren. Diese Trübungspunkte liegen vorzugsweise unterhalb 25°C, zweckmäßigerweise unterhalb 20°C und im allgemeinen unterhalb 10°C. In Wasser grenzlösliche Regler der angegebenen Art mit Trübungspunkten unter 0°C können besonders interessante Vertreter für die erfindungsgemäße Lehre sein.

Wichtige Vertreter für Regler im erfindungsgemäßen Sinne sind niedere Alkoxylate von aliphatischen und/oder ethylenisch ungesättigten Alkoholen mit wenigstens 6 C-Atomen, vorzugsweise mit wenigstens 8 bis 10 C-Atomen. Besonders geeignete Verdicker leiten sich von monofunktionellen Alkoholen des Bereiches C₁₀₋₂₄, vorzugsweise des Bereiches C₁₂₋₁₈, ab, wobei diese Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein können. Die Alkoholmoleküle können dabei geradkettig, verzweigt und/oder cyclischer Natur sein. Sie können aliphatisch gesättigt oder 1- oder auch mehrfach olefinisch ungesättigt sein. Aromatische Systeme sind schon aus ökologischen Erwägungen heraus weniger geeignet und dementsprechend nicht bevorzugt.

Die erfindungsgemäß definierten grenzlöslichen Regler werden aus diesen wasserunlöslichen alkoholischen Komponenten durch Ethoxylierung und/oder Propoxylierung und/oder Butoxylierung erhalten. So lassen sich beispielsweise Fettalkohole mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) und/oder Butylenoxid (BO) in Gegenwart von Katalysatoren zu Polyglycolethern umsetzen. Mit steigendem Anlagerungsgrad nehmen die Hydrophilie beziehungsweise Wasserlöslichkeit dieser Fettalkoholderivate zu und die Öllöslichkeit ab. Für die erfindungsgemäß eingesetzten grenzlöslichen Verdicker der hier betroffenen Art ist also die richtige Abstimmung der hydrophilen EO-Kette und/oder PO-Kette und/oder BO-Kette auf die oleophile Natur des Alkoholrestes erforderlich. So gilt beispielsweise: Je nach der Kettenlänge des Ausgangsalkohols werden mit 3 Mol EO (beim n-Octanol) bis 7 Mol EO (beim Talgalkohol) bei 20°C klar wasserlösliche Tenside erhalten. In diesen beiden hier geschilderten Fällen ist der Zustand der Grenzlöslichkeit in Richtung auf wasserlösliche nicht-ionische Tensidverbindungen überschritten. Erfindungsgemäße Regler sollten also jeweils kürzere Oligo-EO-Reste aufweisen.

Eine besonders wichtige Klasse von Reglern im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind die niederen Alkoxylate, insbesondere die niederen Ethoxylate, von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen. Dabei können als Fettalkoholeinsatzmaterial zur Gewinnung der Verdicker sowohl technische Gemische des Gesamtbereiches C₁₂₋₁₈ als auch stärker eingeengte Einsatzmaterialien - beispielsweise Fettalkohole des Bereiches C_{12/14} oder des Bereiches C_{12/16} - zur Verwendung kommen. Grenzlösliche Ethoxylate dieser Einsatzmaterialien und damit optimierte Regler im erfindungsgemäßen Sinne werden durch die Anlagerung von 1 bis 3 EO-Resten, insbesondere 2 bis 3-EO-Resten - jeweils im statistischen Mittel - an Fettalkohole der zuletzt genannten Art erhalten. Die Hydrophilie eingeführter PO-Reste oder BO-Reste ist bekanntlich geringer als die der entsprechenden EO-Reste, so daß sich hier eine leichte Verschiebung der PO-Kettengliederzahl beziehungsweise der BO-Kettengliederzahl nach oben ergeben kann. Die Mitverwendung von PO-Resten und insbesondere die Kombination von EO/PO-Resten kann aus weiterführenden Überlegungen - beispielsweise zur Dämpfung einer Schaumbildungstendenz - zweckmäßig sein. Dies gilt in analoger Weise für die Mitverwendung von BO-Resten. Auch hier kann auf das allgemeine Wissen des Fachmannes zu entsprechenden Verbindungen mit Tensidcharakter verwiesen werden. Zur einschlägigen Literatur wird beispielsweise verwiesen auf die zuvor erwähnte in Buchform erschienene Veröffentlichung der Anmelderin "Fettalkohole, Rohstoffe, Verfahren und Verwendung", dort insbesondere das Unterkapitel J. Glasl, Anwendung der Fettalkohole und Folgeprodukte, a.a.O., Seiten 132 bis 143, hier insbesondere die Tabellen auf den Seiten 133 bis 138 mit ihren Angaben zu Ethoxylaten auf Basis von Kokosfettalkohol C₁₂₋₁₄, auf Basis Kokosfettalkohol C₁₂₋₁₆, auf Basis Kokosfettalkohol C₁₂₋₁₈ und auf Basis von Oleyl-, Cetylalkohol.

Die erfindungsgemäßen Regler kommen in wäßrigen Aufschlämmungen feinteiliger Mineralstoffe zum Einsatz, wobei diese Mineralstoffe in

einer bevorzugten Ausführungsform in Wasser quellfähig sind, gegebenenfalls aber auch nicht quellfähiger Natur sein können. Die Mineralstoffe können dabei natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein. Für das wichtigste Einsatzgebiet der erfindungsgemäß in ihrer Rheologie gesteuerten wäßrigen Zubereitungen, nämlich für den Bereich fließ- und pumpfähiger Hilfsmittel für den Einsatz im Rahmen von Erdreich-Ausschachtungen und/oder als geologische Bohrlochbehandlungsmittel, ist hier das allgemeine Wissen des einschlägigen Fachmannes bestimmend, wie es sich beispielsweise aus der eingangs zitierten Literatur ableitet. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt als mineralische Komponente(n) natürliche und/oder synthetische Tone, wie Bentonit, Attapulgit, Hectorit und/oder Saponit, oder auch deren Abmischungen mit mineralischen Reglern, wie Katoit oder den bereits vorstehend erwähnten "Mixed Metal Layered Hydroxide Compounds" (MMLHC), eingesetzt, wobei Natriumbentonit besonders bevorzugt ist.

Zusätzlich zu den bereits benannten Literaturstellen zum Wissen der Fachwelt zu verdickenden mineralischen Feststoffen, insbesondere von der Art des Natriumbentonits sei hier noch verwiesen auf die ältere deutsche Patentanmeldung der Anmelderin P 42 24 537.0, deren Offenbarung hiermit nochmals ausdrücklich zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht wird.

Die Viskositätsbildner auf Basis mineralischer feinteiliger Feststoffe, vorzugsweise quellfähiger oder auch nicht-quellfähiger Tone, werden üblicherweise in Mengen von höchstens etwa 15 Gew.-% und insbesondere unterhalb etwa 10 Gew.-%, eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 1,5 bis 9 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von etwa 2 bis 8 Gew.-%. Für heute in der Praxis zum Einsatz kommende wasserbasierte Bohrspülungen auf Basis von Natriumbentonit sind beispielsweise Bentonitmengen von etwa 2 bis 6 Gew.-% - bezogen auf wäßrige Phase - brauchbar und üblich.

Hochwirksame mineralische Verdicker synthetischen Ursprungs, die durchaus auch in wesentlich geringeren Mengen eingesetzt werden können, sind beispielsweise in der eingangs bereits zitierten und zum Gegenstand der Erfindungsoffenbarung gemachten EP-B 0 260 538 beschrieben.

Erfindungsgemäß ist es weiterhin bevorzugt, die Menge der jeweils zum Einsatz kommenden grenzlöslichen Regler im Sinne der in der Erfindungsbeschreibung gegebenen Definition auf die jeweils eingesetzte Menge der mineralischen feinteiligen Verdickerkomponenten abzustimmen. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, die organische Reglerkomponente(n) in höchstens etwa gleichen Mengen wie die feinteiligen Tone zum Einsatz zu bringen. Vorzugsweise werden die organischen Regler in geringeren Mengen als die Tone eingesetzt, wobei Mischungsverhältnisse (Gewichtsanteile) von Regler/Ton im Bereich von 0,01/1 bis 0,8/1 und vorzugsweise im Bereich von etwa 0,05/1 bis 0,5/1 besonders bevorzugt sein können.

Unter Berücksichtigung der in der heutigen Praxis beschränkten Mengen an mineralischen Verdickerkomponenten in wasserbasierten Systemen der hier betroffenen Art ergibt sich damit, daß die erfindungsgemäßen organischen Regler häufig in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-% - bezogen auf wasserbasiertes System - und vorzugsweise in Mengen bis zu etwa 3 Gew.-% zum Einsatz kommen werden. Tatsächlich zeigt sich, daß bereits mit sehr geringen Mengen der erfindungsgemäßen Reglerkomponenten, dauerhafte, die Rheologie stabilisierende Effekte, ausgelöst werden können. So werden in der Praxis obere Grenzwerte von etwa 1,5 bis 2 Gew.-% - Gew.-% wieder bezogen auf fließ- und pumpfähige wäßrige Zubereitung - für die einzusetzende Menge an organischem Regler - häufig hinreichend sein. Die im nachfolgenden gegebenen Beispiele für die erfindungsgemäße Lehre zeigen die hohe Wirksamkeit auch sehr geringer Zusätze der Reglerkomponenten, beispielsweise im Bereich von etwa 0,2 bis 1 Gew.-%,

vorzugsweise von etwa 0,5 bis 1 Gew.-% der wäßrigen Zubereitung. Trotz dieser geringen Anteile an Reglerkomponenten, beispielsweise im Bereich von etwa 0,3 bis 0,8 Gew.-%, findet eine nachhaltige Stabilisierung der insbesondere wäßrig-gequollenen Tonphase statt, so daß vorgegebene rheologische Werte zu Plastischer Viskosität, Fließgrenze und Gelstärke über weite Temperaturbereiche beibehalten werden, innerhalb deren ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Regler die jeweils geprüften Systeme tiefgehende Veränderungen der rheologischen Eigenschaften zeigen. Dabei kommen als Veränderungen sowohl einerseits die bekannte Vergelungstendenz des Natriumbentonits bei höheren Temperaturen als auch der Zusammenbruch der Rheologie im höheren Temperaturbereich in Betracht. Durch Mitverwendung der erfindungsgemäßen Reglerkomponenten wird eine Stabilisierung des jeweiligen Systems in beide Richtungen sichergestellt.

In diesem Zusammenhang sei auf das folgende verwiesen: In einigen Fällen kann es zweckmäßig sein, auch den erfindungsgemäß stabilisierten Systemen einen zeitlich beschränkten Vorlauf zur Stabilisierung der rheologischen Eigenschaften zu geben. Die frisch angesetzte wasserbasierte Stoffmischung kann bei beginnendem höherem Temperatureinfluß zu einer - üblicherweise begrenzten - Änderung rheologischer Eigenschaften führen. Ist dann dieser Alterungsprozeß aber eingetreten und erfindungsgemäß gesteuert, dann wird das jetzt bestehende Niveau der rheologischen Eigenschaften über lange Zeiträume und/oder breite Temperaturbereiche gehalten.

Ein weiterer Vorteil sei hier noch einmal herausgestellt: Die Stabilisierung der eingedickten wäßrigen Systeme findet nicht nur gegenüber Variationen in der Temperaturbelastung statt. Insbesondere wird auch die Anfälligkeit von wasserquellenden Tönen von der Art des Natriumbentonits gegenüber dem Zutritt mehrwertiger Kationen beseitigt oder zumindest sehr stark eingeschränkt. Calcium ist hier bekanntlich ein in der Praxis des Arbeitens mit Bohrspülungen

besonders zu berücksichtigendes Element, das in Form seiner wasserlöslichen Salze beim Durchteufen entsprechender wasserhaltiger Schichten regelmäßig in das Bohrspülsystem eingetragen wird.

Die erfindungsgemäße Mitverwendung der Regler beziehungsweise Stabilisatoren auf Basis grenzlöslicher niederer Alkoxyate wasserunlöslicher Alkohole, vorzugsweise auf Basis grenzlöslicher Fettalkohol-Ethoxyate, führt zu einer wichtigen weiterführenden Möglichkeit: Die bis heute in Stoffgemischen der hier betroffenen Art praktisch immer benötigten Polymerverbindungen werden ganz oder wenigstens teilweise entbehrlich. Zur Bedeutung der Mitverwendung solcher Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs kann auf die eingangs zitierte Literatur verwiesen werden. In der Regel sollen die Polymerverbindungen im praktischen Betrieb durch Variation der Arbeitsbedingungen auftretende Schwächungen des mineralisch verdickten Systems auffangen. Die Stabilisierung des mineralischen Verdickersystems im Sinne der erfindungsgemäßen Mitverwendung von Reglern der geschilderten Art ist so durchgreifend, daß hier ein mindestens gleichwertiger Ersatz zu den Polymerverbindungen vorliegt. Bedeutungsvoll ist in diesem Zusammenhang die bekannte hohe Thermostabilität nichtionischer Fettalkoholalkoxyate, die die Anwendung des erfindungsgemäßen Stabilisierungsprinzips über den in der Praxis auftretenden breiten Temperaturbereich bis beispielsweise 300°C oder auch noch darüber ermöglicht. Die Mitverwendung beschränkter Mengen an ausgewählten Polymerverbindungen fällt verständlicherweise in den Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre.

Zur Herstellung und Beschaffenheit der erfindungsgemäßen Regler kann auf das einschlägige Wissen zur Herstellung nichtionischer Tenside verwiesen werden. Nur kurz sei daher hier zusammengefaßt: Geeignet sind Alkoxyate, die nach konventionellem Verfahren mit vergleichsweise breiter statistischer Verteilung der Kettenlänge der EO-, PO- und/oder BO-Reste ausgestattet sind. Ebenso geeignet sind aber die

nach moderneren Verfahren hergestellten Alkoxyate des sogenannten "NRE"-Bereichs (Narrow-Range-Ethoxylate). In diesem Sinne sind die Angaben zu verstehen, daß bevorzugte Alkoholalkoxyate mit bis zu 7 Alkoxygruppen, vorzugsweise mit bis zu 4 Alkoxygruppen (jeweils statistischer Mittelwert) versehen sind und daß besonders geeignete Regler beziehungsweise Verdicker C₁₂₋₁₈-Fettalkohol-EO_x-Verbindungen sind, bei denen x einen Zahlenwert im Bereich von 1 bis 3 darstellt.

Die erfindungsgemäße Lehre hat in einer wichtigen Ausführungsform besondere Bedeutung im Zusammenhang mit dem Aufbau von wasser-basierten Bohrlochbehandlungsmitteln, insbesondere Bohrspülungen, die zusammen mit der eingedickten wäßrigen Phase eine disperse organische, bei Arbeitstemperaturen insbesondere fließfähige Ölphase fein-emulgiert enthalten. Bohrspülungen dieses Typs sind bekanntlich O/W-Emulsionen, die in ihren Gebrauchseigenschaften eine Zwischenstellung zwischen rein wäßrigen Systemen und Öl-basierten Invertspülungen einnehmen. Ausführliche Sachinformationen finden sich beispielsweise in dem bereits zitierten Fachbuch George R. Gray/O.C.H. Darley, "Composition in Property of Oil Well Drilling Fluids" 4. Auflage 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur. O/W-Bohrspülungen dieser Art sind üblicherweise 3-Phasensysteme aus Öl, Wasser und feinteiligen Feststoffen.

Im Rahmen der Erfindung kann solchen O/W-Emulsionen besondere Bedeutung zukommen. Hierbei werden in bevorzugten Ausführungsformen umweltverträgliche disperse Ölphasen eingesetzt, die insbesondere basieren auf wenigstens weitgehend wasserunlöslichen Alkoholen, entsprechend wasserunlöslichen Ethern und Estern von Mono- und/oder Polycarbonsäuren, sowie vergleichbaren Kohlensäureestern. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die einschlägigen Veröffentlichungen und Anmeldungen der Anmelderin gemäß DE-A-39 15 875, DE-A-39 15 876, DE-A-39 16 550, DE-A-40 18 228 und DE-A-40 19 266. Der Gegenstand

dieser Druckschriften wird zu der hier betroffenen Ausführungsform ausdrücklich ebenfalls zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungs-offenbarung gemacht.

Im Zusammenhang mit wasserbasierten Bohrlochbehandlungsmitteln, insbesondere Bohrspülungen, kann dem Zusatz von Hilfsstoffen zur Inhibierung erbohrten Gesteins erhöhter Wasserempfindlichkeit besondere Bedeutung zukommen. In Betracht kommen hier beispielsweise die aus dem Stand der Technik als Zusatzstoffe zu wasserbasierten Bohrspülungen bekannten wasserlöslichen Salze. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen - gegebenenfalls in Kombination mit Kalk - besondere Bedeutung zukommen kann. Neuere Entwicklungen sehen hier unter anderem den Einsatz wasserlöslicher Polyalkohole, wie Polyglykole, den Einsatz von Glycerin, vernetzten und/oder unvernetzten Oligo- und/oder Polyglycerinen und vergleichbaren Verbindungen vor. Verwiesen wird beispielsweise auf die folgenden Druckschriften EP-A-0 293 191 (Glycerin und/oder Polyglycerine), US-A-4,830,765 (Polyfunktionelle Alkohole, Glykol, Glykolether, Polypropylenglykole, Polyethylenglykole, Ethylenoxid-Propylenoxidcopolymere, Alkohol-initiierte EO-PO-Copolymere und deren Gemische), M.E. Chenevert "Glycerol additive provides shale stability" in Oil & Gas Journal, July, 1989, 60 - 64 sowie D. Green et al. "Glycerol-based mud system resolves hole sloughing problems" in WORLD OIL, September 1989, 50/51. Auch im Zusammenhang mit derart modifizierten wäßrigen Bohrlochbehandlungsmitteln ist die Regulierung und Einstellung der Viskosität im Rahmen der Maßnahmen des erfindungsgemäßen Handelns von Bedeutung.

In der hier betroffenen Ausführungsform der Erfindung können die viskositätsgesteuerten wasserbasierten Bohrhilfsmittel alle für vergleichbare Spülungstypen vorgesehenen Additive enthalten. Diese Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder wasser-

beziehungsweise öl-dispergierbar sein. Bekannte Additive wasserbasierter Spülungen, insbesondere O/W-Emulsionsspülungen, sind beispielsweise Emulgatoren, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Beschwerungsmittel, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen und der wasserbasierten Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, Desinfektionsmittel und dergleichen. Auch hier wird auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen wie er beispielsweise in der zitierten Fachliteratur Gray/Darley a.a.O., ausführlich beschrieben wird. Aber auch die zuvor genannten Schutzrechtsanmeldungen der Anmelderin zu O/W-basierten Emulsionsbohrspülungen geben weiterführende ausführliche Hinweise.

Zur sicheren Steuerung und Ausbildung der Interaktion zwischen den feinteiligen Schichtsilikatverbindungen einerseits und den Reglern auf Basis niederer und grenzlöslicher Alkoxidverbindungen wasserunlöslicher Alkohole kann es gerade bei der Zusammenstellung von Spülsystemen aus einer Vielzahl von Komponenten zweckmäßig sein, darauf zu achten, daß die Interaktion zwischen diesen beiden Hauptkomponenten ungestört von sonstigen möglichen Bestandteilen stattfindet. So kann es also beispielsweise wünschenswert sein, eine z.B. mit NaOH auf übliche pH-Werte im Bereich von etwa 7,5 bis 12, insbesondere etwa 8 bis 10,5-11 eingestellte wäßrige Natriumbentonit-suspension in Abwesenheit substantieller Mengen von mehrwertigen Kationen, insbesondere Calciumionen, mit den Reglern im Sinne der Erfindung zu vereinigen und zur Interaktion zu bringen. Hierzu kann ein intensives Vermischen der Komponenten, gewünschtenfalls unter Einfluß angehobener Temperaturen, zweckmäßig sein. Die sich dabei ausbildenden Strukturen sind dann optimal geeignet für weiterführende Abmischungen mit jeweils benötigten und/oder gewünschten zusätzlichen Bestandteilen der gebrauchsfertigen wasserbasierten Hilfs- und Arbeitsmittel.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, die Regler zusammen mit Entschäumern bzw. Schauminhibitoren zum Einsatz zu bringen. Bedeutung kann diese Ausführungsform insbesondere in den Fällen haben, in denen die wasserbasierten wäßrigen Zubereitungen intensiver mechanischer Krafteinwirkung unter Bedingungen ausgesetzt werden, die zur Schaumbildung führen kann. Wenn auch grundsätzlich beliebige, dem Fachmann bekannte, Entschäumer bzw. Schauminhibitoren Verwendung finden können, so hat sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns eine bestimmte Komponente als hilfreich erwiesen. Hierbei handelt es sich um den Typ der Guerbetalkohole, d. h. um in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe verzweigte Kondensationsprodukte von Fettalkoholen. Zu Einzelheiten dieser Stoffklasse wird beispielsweise verwiesen auf die in Buchform erschienene Veröffentlichung der Anmelderin "Fettalkohole, Rohstoffe, Verfahren und Verwendung" Seiten 168/169. Die Entschäumer werden zusammen mit den Reglern im Sinne der erfindungsgemäßen Definition im Allgemeinen in - bezogen auf die jeweils eingesetzte Reglermenge - untergeordneten Mengen mitverwendet. So kann der Entschäumer in Mengen von etwa 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 30 Gew.-% verwendet werden - Gew.-% jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Regler im Sinne der erfindungsgemäßen Definition.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird das rheologische Verhalten wäßrig-alkalischer Natriumbentonitsuspensionen untersucht und zahlenmäßig bestimmt, wobei die jeweils geprüften Versuchsansätze in den einzelnen Beispielen definiert werden. Allgemein gültig - soweit nicht ausdrücklich anderes angegeben ist - gelten für die Durchführung der Versuche und die Austestung der hergestellten Produkte die folgenden Angaben:

Unter Verwendung von handelsüblichem feinteiligem Natriumbentonit wird unter Einsatz von Leitungswasser eine die jeweils angegebene Menge Bentonit enthaltende wäßrige Suspension durch intensives Einrühren des pulverförmigen Minerals in die Wasserphase hergestellt. Mit 30%iger Natronlauge wird der pH-Wert von 11 eingestellt. Die so zubereitete Bentonitsuspension wird über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen.

Als rheologische Kennwerte werden jeweils die nachfolgenden Meßwerte bestimmt, die in der Technologie der fließfähigen Hilfsmittel für geologische Bohrungen - insbesondere bei der Identifizierung der rheologischen Eigenschaften von Bohrschlämmen - eingeführt und aussagekräftig sind:

Plastische Viskosität (PV) in cP

Fließgrenze (YP) in lb/100 ft²

Gelstärke - 10 sec und 10 min - in lb/100 ft²

Die jeweiligen Ansätze werden - soweit nicht anders angegeben - im ungealterten und im gealterten Zustand untersucht. Die Alterung wird

im sogenannten roller-oven für einen Zeitraum von 16 Stunden bei 250°F (121 °C) vorgenommen - wiederum soweit nicht anderes ausdrücklich angegeben ist.

Die nachfolgenden Beispielen geben zunächst Aufschluß über die jeweils den Messungen zugrundegelegte Stoffkombination. Die bei der Austestung erhaltenen Meßwerte sind dann in tabellarischer Aufstellung zusammengefaßt.

Beispiel 1

Als Blindwert wird zunächst eine 3,5 Gew.-%ige Natriumbentonit-suspension (12 lbs/bbl, pH 11) in der angegebenen Weise hergestellt. Ihre rheologischen Daten werden im ungealterten und im gealterten Zustand bestimmt.

In einem zweiten Ansatz wird der Bentonitsuspension als Regler im Sinne der erfindungsgemäßen Definition das von der Anmelderin unter dem Handelsnamen "Dehydol LS2" vertriebene C_{12/14}-Ethoxylat mit normaler statistischer EO-Verteilung und einem EO-Mittelwert von 2 zugesetzt und ebenfalls intensiv eingearbeitet. Der Regler kommt in einer Menge von 0,5 Gew.-% (1,5 lb/bbl) zum Einsatz. Die rheologischen Daten dieses Ansatzes werden im ungealterten und im gealterten Zustand bestimmt. Die nachfolgende Tabelle 1 faßt die an der Blindprobe und an dem gemäß der Erfindung formulierten Material bestimmten Meßwerte zusammen.

Tabelle 1

| | PV | YP | Gelstärke | |
|------------------|----|----|-----------|--------|
| | | | 10 sec | 10 min |
| Blindwert (BW) | | | | |
| ungealtert | 5 | 3 | 2 | 6 |
| BW gealtert | 5 | 4 | 1 | 7 |
| + 0,5 Gew.-% LS2 | | | | |
| ungealtert | 12 | 42 | 25 | 23 |
| gealtert | 12 | 84 | 37 | 33 |

Beispiel 2

Unter Einsatz von 2,9 Gew.-% Natriumbentonit wird in der angegebenen Weise (pH 11) zunächst eine wäßrige Suspension hergestellt. In Vergleichsversuchen wird Proben dieses Ansatzes einmal eine handelsübliche Polymerverbindung aus dem Bereich der Bohrspülungen auf Basis Carboxymethylcellulose (Handelsprodukt "CMC U 300 S9") in einer Menge von 1,5 Gew.-% zugesetzt und intensiv eingearbeitet. Die rheologischen Daten der ungealterten und gealterten Spülung werden bestimmt.

Zum Vergleich wird der gleichen Natriumbentonitsuspension anstelle der Polymerverbindung der Reglern aus Beispiel 1 ("Dehydol LS2") in einer Menge von 0,5 Gew.-% zugegeben und wie angegeben eingearbeitet. Auch hier werden die rheologischen Daten am nicht gealterten und am gealterten Material bestimmt. Die ermittelten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

| | PV | YP | Gelstärke | |
|------------------|----|----|-----------|--------|
| | | | 10 sec | 10 min |
| + 1,5 Gew.-% CMC | | | | |
| ungealtert | 25 | 17 | 3 | 20 |
| gealtert | 16 | 11 | 2 | 7 |
| + 0,5 Gew.-% LS2 | | | | |
| ungealtert | 8 | 32 | 16 | 10 |
| gealtert | 7 | 39 | 17 | 12 |

Auffallend ist die temperaturstabile Regelung der Rheologiewerte durch das erfindungsgemäße Hilfsmittel im Vergleich zu der in deutlich größerer Menge eingesetzten Polymerverbindungen aus dem Stand der Technik.

Beispiel 3

In einer Reihe von Vergleichsversuchen werden die beiden Versuchsansätze gemäß Beispiel 2 auf ihre Stabilität gegen den Zusatz steigender Mengen an Calciumchlorid untersucht. Dabei wird zunächst die CMC enthaltende Bentonitsuspension - die ursprünglich ja unter Verwendung von Leitungswasser hergestellt worden ist - in 3 getrennten Ansätzen mit 0,125 Gew.-%, 0,25 Gew.-% und schließlich 0,5 Gew.-% CaCl_2 versetzt. Alle Ansätze werden gealtert. An den gealterten Suspensionen werden die Plastische Viskosität (PV) und die Fließgrenze (YP) bestimmt. Die Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 3 a zusammengefaßt.

In einer Vergleichsserie wird die erfindungsgemäß zusammengestellte und mit "Dehydol LS2" geregelte Bentonitsuspension ebenfalls mit Calciumchlorid in getrennten Proben versetzt und gealtert. Dabei kommen die folgenden Mengen an Calciumchlorid zum Einsatz: 0,25 Gew.-%, 0,5 Gew.-% und 1,0 Gew.-%. Die an den gealterten Proben gemessenen Rheologiedaten zu PV und YP sind in der nachfolgenden Tabelle 3 b enthalten.

Tabelle 3 a

| | PV | YP |
|--------------------------------|----|----|
| kein Zusatz CaCl_2 | 16 | 11 |
| + 0,125 Gew.-% CaCl_2 | 16 | 9 |
| + 0,25 Gew.-% CaCl_2 | 14 | 8 |
| + 0,5 Gew.-% CaCl_2 | 12 | 9 |

Tabelle 3 b

| | PV | YP |
|-------------------------------|----|----|
| kein Zusatz CaCl_2 | 7 | 39 |
| + 0,25 Gew.-% CaCl_2 | 4 | 44 |
| + 0,5 Gew.-% CaCl_2 | 3 | 42 |
| + 1,0 Gew.-% CaCl_2 | 4 | 34 |

Bemerkenswert ist die Stabilität der Fließgrenze (YP) gegenüber dem Zusatz beträchtlicher Mengen an 2-wertigem Calcium.

Beispiel 4

In einer Reihe von Vergleichsversuchen wird der Einfluß des Ethoxylierungsgrades der im erfindungsgemäßen Sinn eingesetzten Regler bestimmt. Alle Ansätze werden mit einer mit Leitungswasser in der angegebenen Weise hergestellten 2,9 Gew.-%igen Suspension von Natriumbentonit (pH 11) unter Zusatz der Alkoholethoxylate - einmal in Mengen von 0,5 Gew.-% und zum anderen in einer Menge von 2,0 Gew.-% - bestimmt.

Alle in der nachfolgenden Tabelle 4 angegebenen Zahlenwerte sind an den gealterten Versuchsproben bestimmt worden - Alterung wie zuvor angegeben 16 Stunden bei 250°F (121 °C) im roller-oven.

Zusätzlich zu den Zahlenwerten der Tabelle 4 ist die folgende Beobachtung wesentlich: Die mit den erfindungsgemäßen grenzlöslichen Reglern vom Typ "LS2" und "LS3" hergestellten Spülungen neigen auch nach Alterung nicht zum Entmischen. Die Spülung unter Einsatz der Niotensidverbindung "Dehydol LS7" gewonnenen Muster zeigen nach Alterung eine ausgeprägte Entmischungstendenz. Es bildet sich neben der verdickten wäßrigen Bentonitphase freies Wasser als getrennte Phase aus. Die gleiche Tendenz ist bereits bei der Mitverwendung von "Dehydol LS4" - wenn auch nicht im gleich ausgeprägten Maße - festzustellen.

Interessant ist auch der Zusammenbruch der Fließgrenze bei der höheren Dosierung der "LS7"-Komponente.

Tabelle 4

| | P | YP | Gelstärke | |
|------------------|----|----|-----------|--------|
| | | | 10 sec | 10 min |
| + 0,5 Gew.-% LS2 | 10 | 28 | 17 | 22 |
| + 2,0 Gew.-% LS2 | 7 | 19 | 12 | 8 |
| + 0,5 Gew.-% LS3 | 7 | 30 | 16 | 14 |
| + 2,0 Gew.-% LS3 | 15 | 22 | 18 | 12 |
| + 0,5 Gew.-% LS4 | 5 | 36 | 17 | 12 |
| + 0,5 Gew.-% LS7 | 9 | 34 | 15 | 12 |
| + 2,0 Gew.-% LS7 | 8 | 4 | 18 | 20 |

Beispiel 5

Die Versuche dieses Beispiels untersuchen den Einfluß und die Wirkung der Mitverwendung begrenzter Mengen des in der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 24 537.0 beschriebenen mineralischen Reglers auf Basis von Mischhydroxidverbindungen 2-wertiger und 3-wertiger Metalle mit 3-dimensionaler Raumnetzstruktur vom Granattyp - zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Reglern auf Basis Fettalkoxylate.

Als anorganisches Reglergemisch im Sinne der genannten älteren deutschen Patentanmeldung kommt ein Trockenpulver zum Einsatz. Es besteht aus nachfolgend definierten Stoffgemisch:

90 Gew.-% eines sehr schwach Silikat-modifizierten Katoits - SiO_4 -Gehalt bezogen auf die Silikat-freie Katoiteinheit $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ weniger als 0,1 SiO_4 -Einheiten

10 Gew.-% eines hochquellfähigen synthetischen Hectorits gemäß EP-B-0 260 538.

Es werden dabei 2 Varianten im Rahmen der Herstellung der durch Reglerzusatz stabilisierten Bentonitsuspension untersucht:

Variante A: Zur Bentonitsuspension (12 lb/bbl Natriumbentonit, pH 11) wird zunächst der erfindungsgemäße Regler auf Basis des Fettalkoholethoxylates gegeben und intensiv damit vermischt. Als Regler dieser Art wird das Handelsprodukt der Anmelderin "Dehydol LS3" eingesetzt.

Nachfolgend wird das mineralische Reglergemisch gemäß der älteren Anmeldung innig mit der jetzt vorliegenden Suspension vermischt. Am nicht gealterten und am gealterten Material werden die Rheologie-werte bestimmt.

Variante B: Die Arbeiten der Variante A werden wiederholt. Jetzt wird jedoch zunächst der mineralische Regler gemäß der älteren Anmeldung in die wäßrige Bentonitsuspension eingearbeitet und erst nach dessen intensiver Vermischung der erfindungsgemäße Regler auf Basis von Fettalkoholethoxylat (LS3) eingemischt. Auch hier werden die rheologischen Daten am ungealterten und am gealterten Material bestimmt.

In beiden Fällen wurde dabei die Bentonit-Grundsuspension (12 lb/bbl, pH 11) mit jeweils 0,5 lb/bbl des mineralischen Regler-Gemisches und 0,9 lb/bbl des Reglers auf Fettalkoholethoxylatbasis versetzt.

In einer weiteren Ausgestaltung der Arbeiten zu Variante B wird als Regler auf Basis Fettalkoholethoxylat mit dem Handelsprodukt "LS2" der Anmelderin gearbeitet.

Die nachfolgende Tabelle 5 gibt die Zusammenfassung der bestimmten rheologischen Daten.

Tabelle 5

| | P | YP | Gelstärke | |
|-------------------------|----|-----|-----------|--------|
| | | | 10 sec | 10 min |
| <u>Variante A</u> | | | | |
| ungealtert | 13 | 96 | 23 | 26 |
| gealtert | 9 | 37 | 19 | 19 |
| <u>Variante B</u> | | | | |
| ungealtert | 20 | 177 | 55 | 51 |
| gealtert | 11 | 78 | 25 | 37 |
| <u>Variante B + LS2</u> | | | | |
| gealtert | 11 | 63 | 32 | 44 |

Auffallend ist das folgende: Die Reihenfolge der Variante B führt zu einem deutlich stärkeren Anheben der rheologischen Werte als die Variante A.

Beispiel 6

Es wird eine Bentonitsuspension im Sinne der Lehre des Beispiels 5, Variante B, jetzt jedoch mit erhöhter Menge an Regler auf Basis Fettalkoholethoxylat hergestellt. Die fertige Spülung enthält die folgenden Bestandteile:

12 lb/bbl Bentonit, pH 11; 0,5 lb/bbl des mineralischen Regler-Gemisches und 1,3 lb/bbl des erfindungsgemäßen Reglers ("Dehydol LS2").

Die rheologischen Daten werden am nicht gealterten und an den bei 250°F (121 °C) sowie für 16 Stunden bei 350°F (177 °C) gealterten Proben bestimmt. Die erhaltenen Maßzahlen sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

| | PV | YP | Gelstärke | |
|-------------------------|----|-----|-----------|--------|
| | | | 10 sec | 10 min |
| Ansatz ungealtert | 19 | 161 | 73 | 60 |
| Ansatz gealtert (250°F) | 11 | 54 | 19 | 23 |
| Ansatz gealtert (350°F) | 14 | 45 | 30 | 28 |

Beispiel 7

Eine 3,5 Gew.-%ige Bentonitsuspension (pH 11) wird einmal mit 0,5 Gew.-% "Dehydol LS2" versetzt, zum anderen wird anstelle dieses zuletzt genannten Verdickers ein entsprechendes Material mit eingengerter EO-Verteilung (NRE-Typ) eingesetzt. Als Regler kommt hier das Handelsprodukt "Arlypon F" zum Einsatz.

Die jeweils an den nicht gealterten Ansätzen gemessenen Rheologiedaten sind in der nachfolgenden Tabelle 7, Ansatz A, zusammengestellt. Die bei der Fließgrenze in Klammern angegebenen Werte sind nach Alterung bei 250°F (121 °C) bestimmt.

In einem zweiten Versuchsansatz wird der wäßrigen Bentonitsuspension zunächst das mineralische Reglergemisch gemäß Beispiel 5 (0,2 Gew.-%) zugesetzt. Die an den nicht gealterten Versuchsproben gemessenen Werte sind in der Tabelle 7 als "Ansatz B" zusammengefaßt.

Tabelle 7

| | PV | YP | Gelstärke | |
|-----------------|----|--------|-----------|--------|
| | | | 10 sec | 10 min |
| <u>Ansatz A</u> | | | | |
| + LS2 | 12 | 42(81) | 25 | 23 |
| + Arlypon F | 10 | 43(82) | 18 | 19 |
| <u>Ansatz B</u> | | | | |
| + LS2 | 19 | 161 | 73 | 60 |
| + Arlypon F | 20 | 125 | 42 | 38 |

Beispiel 8

Untersucht wurde die Schauminhibierung in Bentonit-Suspensionen, die als Regler Dehydol LS 2 gemäß Beispiel 1 enthielten. Als Entschäumer dienen verschiedene organische Verbindungen. Hierzu wurden wiederum 3,5 Gew.-%ige Natriumbentonit-Suspensionen eingesetzt, deren pH-Wert auf jeweils 11 eingestellt war.

Es wurden die folgenden Gemische untersucht:

- 8.1) 80 Gew.-% Dehydol LS 2
20 Gew.-% C₁₆-Guerbetalkohol (2-Hexyldecan-1-ol)
- 8.2) 90 Gew.-% Dehydol LS 2
10 Gew.-% eines Gemisches aus C₉₋₁₀-Oxoalkoholen und
C₁₂₋₁₈-Fettalkoholen + 5 EO + 13 PO (Verhältnis 1:1)
- 8.3) 90 Gew.-% Dehydol LS 2
10 Gew.-% eines Gemisches aus C₈₋₁₈-Fettalkoholen und Mineralöl
(Verhältnis 1:1) + ca. 2 Gew.-% Aluminiumstearat
- 8.4) 90 Gew.-% Dehydol LS 2
10 Gew.-% C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 2 EO + 4 PO
- 8.5) Zum Vergleich wurde zusätzlich der Schauminhibitor gemäß 8.4)
- C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 2 EO + 4 PO - alleine, d. h. ohne
einen Zusatz von Dehydol LS 2, getestet.

(EO = Ethylenoxideinheiten, PO = Propylenoxideinheiten)

Es wurden jeweils 2 g der Gemische/Verbindungen gemäß 8.1) bis 8.5) mit jeweils 400 g der vorstehend beschriebenen Bentonit-Suspension vermischt und einer mechanischen Belastung unterworfen, d. h. die

jeweilige Mischung wurde für 1 Minute mit einem Multimixer behandelt.

Zur Beurteilung der Schaumbildung der jeweiligen Mischungen wurden anschließend die spezifischen Dichten derselben bei 25 °C (D_{25}) bestimmt. Es wurden ferner die Gelstärken dieser Mischungen nach 16-stündiger Alterung bei ca. 120 °C - jeweils gemessen im Fann 35-Viscosimeter - bestimmt.

Zusätzlich wurden - als Blindwerte - die spezifischen Dichten der reinen Bentonit-Suspensionen, d. h. ohne jedwede Zusätze, bestimmt; hierfür gilt:

8.6) Blindwert I: spez. Dichte der entlüfteten Bentonit-Suspension ohne mechanische Belastung

8.7) Blindwert II: spez. Dichte der Bentonit-Suspension nach mechanischer Belastung (wie vorstehend angegeben)

Die erhaltenen Werte - spezifische Dichten D_{25} und Gelstärken - sind aus der nachstehenden Tabelle 8 ersichtlich:

Tabelle 8

| Beispiel | D ₂₅ | Gelstärke | |
|---------------|-----------------|-----------|--------|
| | | 10 sec | 10 min |
| 8.1 | 0,9310 | 42 | 37 |
| 8.2 | 0,8950 | 47 | 40 |
| 8.3 | 0,8812 | 44 | 38 |
| 8.4 | 0,9033 | 43 | 36 |
| 8.5 | 0,8401 | 42 | 37 |
| 8.6 (Blw. I) | 1,0212 | - | - |
| 8.7 (Blw. II) | 0,775 | - | - |

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß insbesondere dem C₁₆-Guerbetalkohol (Bsp. 8.1) sowie dem Anlagerungsprodukt von EO und PO an C₁₂₋₁₄-Fettalkohole (Bsp. 8.4) eine besonders gute schauminhibierende Wirksamkeit zukommt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von niederen bei Raumtemperatur in Wasser grenzlöslichen Alkoxyaten wasserunlöslicher Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs (Regler) zur auch im Bereich hoher Temperaturen wirksamen Steuerung der rheologischen Eigenschaften fließ- und pumpfähiger wäßriger Zubereitungen feinteiliger Mineralstoffe, die insbesondere als Arbeitsmittel im Bereich des Aufschlusses von Erdreich und/oder von geologischen Formationen eingesetzt werden können.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als niedere Alkoxyate wasserunlöslicher Alkohole entsprechende niedere Ethoxyate und/oder niedere Propoxyate und/oder Butoxyate, vorzugsweise entsprechende niedere Ethoxyate und/oder niedere Propoxyate und insbesondere niedere Ethoxyate, eingesetzt werden.
3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Regler der angegebenen Art eingesetzt werden, die bevorzugt Stock- und Fließpunkte unterhalb 80°C, insbesondere unterhalb 25°C und zweckmäßigerweise unterhalb 10°C aufweisen und weiterhin bevorzugt Trübungspunkte (1 Gew.-% Abmischung in Wasser) unterhalb 25°C, zweckmäßig unterhalb 10°C und insbesondere unterhalb 0°C, besitzen.
4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Regler niedere Alkoxyate von aliphatischen und/oder ethylenisch ungesättigten Alkoholen mit wenigstens 6 C-Atomen, vorzugsweise wenigstens 8 C-Atomen, eingesetzt werden, wobei niedere Ethoxyate von Alkoholen natürlichen und/oder

synthetischen Ursprungs des Bereiches C₁₀-24, insbesondere C₁₂-18 besonders bevorzugt sein können.

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Alkoholalkoxylate mit bis zu 7 Alkoxygruppen, vorzugsweise mit bis zu 4 Alkoxygruppen (jeweils statistischer Mittelwert) als Regler eingesetzt werden, wobei C₁₂-18-Fettalkohol-EO_x-Verbindungen mit x im Bereich von 1 bis 3 besonders bevorzugt sind.
6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Regler in wäßrigen Aufschlämmungen feinteiliger quellfähiger oder auch nicht-quellfähiger Tone natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs verwendet werden, die im Bereich fließ- und pumpfähiger geologischer Bohrlochbehandlungsmittel oder bei Erdreich-Ausschachtungen zum Einsatz kommen, wobei Mengen der mineralischen Feststoffe mit Verdickerwirkung bis höchstens etwa 15 Gew.-%, insbesondere unterhalb 10 Gew.-%, zum Beispiel im Bereich von 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugt sind.
7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Regler in höchstens etwa gleichen Mengen wie die feinteiligen Tone zum Einsatz kommen, vorzugsweise aber in geringerer Menge verwendet werden, wobei Mischungsverhältnisse (Gewichtsanteile) Regler/Ton im Bereich von 0,01/1 bis 0,8/1, vorzugsweise von 0,05/1 bis 0,5/1, besonders bevorzugt sein können.
8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Regler in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 3 Gew.-% und insbesondere nicht über etwa 1,5 bis 2 Gew.-%, zum Beispiel im Bereich von 0,2 bis 1 Gew.-% - Gew.-%

bezogen auf fließ- und pumpfähige wäßrige Zubereitung - verwendet werden.

9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man auch beim Einsatz von quellfähigen Tonen mit wasserlöslichen Salzen mehrwertiger Kationen - insbesondere Salzen des Calciums - als mögliche Mischungskomponente in der wäßrigen Phase arbeitet.
10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Regler auf Basis grenzlöslicher Alkohol-Alkoxylate, insbesondere auf Basis grenzlöslicher Fettalkohol-Ethoxylate, neben oder bevorzugt anstelle wasserlöslicher und/oder wasserquellbarer Polymerverbindungen zur Regelung der rheologischen Eigenschaften der wäßrigen Abmischungen einsetzt.
11. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Regler in Kombination mit den feinteiligen Mineralstoffen, insbesondere quellfähigen Schichtsilikatverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, zur wenigstens weitgehend temperaturunabhängigen Steuerung der rheologischen Eigenschaften eingedickter, insbesondere thixotroper wäßriger Zubereitungen von der Art der wasserbasierten Bohrschlämme oder anderer Hilfsflüssigkeiten aus dem Bereich des Aufschlusses von Erdreich oder geologischer Vorkommen mittels Ausschachtung und/oder Gesteinserbohrung einsetzt.
12. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als mineralische Komponente(n) natürliche und/oder synthetische Tone wie Bentonit, Attapulgit, Hectorit und/oder Saponit oder auch deren Abmischungen mit mineralischen Reglern wie Katoit oder MMLHC einsetzt.

13. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Regler in alkalisch eingestellten, mit quellfähigen Tonen, insbesondere Natrium-Bentonit, eingedickten wäßrigen Bohrlochbehandlungsflüssigphasen zum Einsatz kommen.
14. Ausführungsformen nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Regler zusammen mit Schauminhibitoren einsetzt.
15. Fließ- und pumpfähige, durch Zusatz feinteiliger Mineralstoffe natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs rheologisch gesteuerte wäßrige Zubereitungen, die durch Zugabe organischer Additive (Regler) zusätzlich eingedickt sind und insbesondere auf dem Gebiet des Aufschlusses geologischer Formationen und/oder bei der Erdreich-Ausschachtung als wasserbasierte Hilfsflüssigkeiten verwendet werden können, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Regler und zur gleichzeitigen Stabilisierung ihrer rheologischen Eigenschaften auch im Bereich erhöhter Temperaturen niedere Alkoxylate wasserunlöslicher Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs enthalten.
16. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Regler niedere Ethoxylate und/oder niedere Propoxylate und/oder niedere Butoxylate wasserunlöslicher Alkohole, vorzugsweise entsprechende niedere Ethoxylate und/oder niedere Propoxylate und insbesondere entsprechende niedere Ethoxylate, enthalten.
17. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Regler niedere Alkoxylate von aliphatischen und/oder ethylenisch ungesättigten Alkoholen mit wenigstens 6 C-Atomen, vorzugsweise wenigstens 8 bis 10 C-Atomen, enthalten.

18. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Regler bei Raumtemperatur oder wenigstens bei erhöhten Temperaturen bis bevorzugt etwa 100 °C als Flüssigphase vorliegen und Trübungspunkte (1 Gew.-% in Wasser) von höchstens 25 °C, vorzugsweise unterhalb 10°C und insbesondere unterhalb 0°C aufweisen.
19. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Regler bei Raumtemperatur in Wasser grenzlösliche niedere Alkoxylate von Fettalkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs mit bevorzugt 10 bis 24 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, und maximal bis zu 7 Alkoxidresten (statistischer Mittelwert) im Molekül vorliegen, wobei Fettalkoholalkoxylate mit bis zu 4 Alkoxidresten (statistischer Mittelwert) bevorzugt sein können.
20. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkohol-Ethoxylate insbesondere aus dem Bereich der bei Raumtemperatur in Wasser grenzlöslichen Verbindungen enthalten.
21. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Regler Fettalkoholethoxylate von Fettalkoholen des Bereichs C₁₂₋₁₈ mit bis zu 4, vorzugsweise mit 1 bis 3 EO-Resten sind.
22. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Regler zusammen mit in Wasser quellfähigen und wäßrig gequollenen Schichtsilikaten natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs enthalten.
23. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie - vorzugsweise durch Einsatz von

Alkalihydroxiden - alkalisch eingestellt sind und dabei bevorzugte pH-Werte im Bereich von etwa 7,5 bis 12, insbesondere 8 bis 11, aufweisen.

24. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere übliche Zusatzstoffe wasserbasierter Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Beschwerungsmittel, fluid-loss-Zusätze, Inhibitoren gegen Gesteinsquellung, wie wasserlösliche Salze und/oder wasserlösliche organische Komponenten, wie polyfunktionelle Alkohole, deren Oligomeren und/oder Polymeren, enthalten.
25. Fließ- und pumpfähige Zubereitungen nach Ansprüchen 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserbasierte Bohrspülungen vom O/W-Emulsionstyp ausgebildet sind, die als disperse Ölphase insbesondere umweltverträgliche Öle - bevorzugt aus den Klassen der oleophilen Alkohole, Ether, Ester von Mono- und/oder Polycarbonsäuren und/oder Kohlensäureester - enthalten.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C09K7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--|
| X | US,A,3 236 769 (R.F.BURDYN) 22. Februar 1966 siehe Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 59 siehe Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 62 siehe Spalte 6, Zeile 42 - Zeile 66 siehe Spalte 10, Zeile 15 - Zeile 62 siehe Spalte 11, Zeile 6 - Zeile 41 --- | 1,4,5,9, 12,13, 15,17, 19,21,24 |
| X | US,A,3 723 311 (J.M.LUMMUS) 27. März 1973 | 1,2,15, 16,22,24 |
| Y | siehe Spalte 1, Zeile 53 - Zeile 70 siehe Spalte 3, Zeile 7 - Zeile 16 siehe Spalte 5, Zeile 63 - Spalte 6, Zeile 66 --- -/-- | 1,2,4,17 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. März 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 6. 04. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--|
| X | US,A,2 786 027 (R.A.SALATHIEL) 19. März 1957 siehe Spalte 1, Zeile 22 - Zeile 64 siehe Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 75 --- | 1,2,6,9, 12,15, 16,23,24 |
| Y | EP,A,0 358 263 (AKZO N.V.) 14. März 1990 siehe Seite 2, Zeile 40 - Zeile 55 siehe Seite 3, Zeile 20 - Zeile 49; Ansprüche 1-9 --- | 1,2,4,5, 17,19,21 |
| Y | EP,A,0 370 273 (HENKEL) 30. Mai 1990 siehe das ganze Dokument --- | 1,2,4,5, 17,19,21 |
| A | US,A,4 141 840 (T.O.WALKER) 27. Februar 1979 siehe Spalte 1, Zeile 9 - Spalte 2, Zeile 56 ----- | 1,2,4,5, 12,15, 16,19, 21,23,24 |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A-3236769 | | KEINE | |
| US-A-3723311 | 27-03-73 | KEINE | |
| US-A-2786027 | | KEINE | |
| EP-A-0358263 | 14-03-90 | DE-A- 3829839 | 08-03-90 |
| | | JP-A- 2175724 | 09-07-90 |
| | | US-A- 5045230 | 03-09-91 |
| EP-A-0370273 | 30-05-90 | DE-A- 3837947 | 10-05-90 |
| | | WO-A- 9005127 | 17-05-90 |
| | | EP-A- 0442924 | 28-08-91 |
| | | JP-T- 4501561 | 19-03-92 |
| | | US-A- 5276204 | 04-01-94 |
| US-A-4141840 | 27-02-79 | KEINE | |

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT-MATTER
IPC 5 C09K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|--|
| X | US,A,3 236 769 (R.F.BURDYN) 22 February 1966 see column 2, line 3 - column 3, line 59 see column 4, line 4 - line 62 see column 6, line 42 - line 66 see column 10, line 15 - line 62 see column 11, line 6 - line 41 --- | 1,4,5,9, 12,13, 15,17, 19,21,24 |
| X | US,A,3 723 311 (J.M.LUMMUS) 27 March 1973 | 1,2,15, 16,22,24 |
| Y | see column 1, line 53 - line 70 see column 3, line 7 - line 16 see column 5, line 63 - column 6, line 66 --- -/-- | 1,2,4,17 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 1994

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of documents and indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|--|
| X | <p>US,A,2 786 027 (R.A.SALATHIEL) 19 March 1957</p> <p>see column 1, line 22 - line 64 see column 2, line 52 - column 3, line 75 ---</p> | <p>1,2,6,9, 12,15, 16,23,24</p> |
| Y | <p>EP,A,0 358 263 (AKZO N.V.) 14 March 1990</p> <p>see page 2, line 40 - line 55 see page 3, line 20 - line 49; claims 1-9 ---</p> | <p>1,2,4,5, 17,19,21</p> |
| Y | <p>EP,A,0 370 273 (HENKEL) 30 May 1990</p> <p>see the whole document ---</p> | <p>1,2,4,5, 17,19,21</p> |
| A | <p>US,A,4 141 840 (T.O.WALKER) 27 February 1979</p> <p>see column 1, line 9 - column 2, line 56 -----</p> | <p>1,2,4,5, 12,15, 16,19, 21,23,24</p> |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| US-A-3236769 | | NONE | |
| US-A-3723311 | 27-03-73 | NONE | |
| US-A-2786027 | | NONE | |
| EP-A-0358263 | 14-03-90 | DE-A- 3829839 JP-A- 2175724 US-A- 5045230 | 08-03-90 09-07-90 03-09-91 |
| EP-A-0370273 | 30-05-90 | DE-A- 3837947 WO-A- 9005127 EP-A- 0442924 JP-T- 4501561 US-A- 5276204 | 10-05-90 17-05-90 28-08-91 19-03-92 04-01-94 |
| US-A-4141840 | 27-02-79 | NONE | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.